

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»  
Институт химии

В. П. Боярский, Н. А. Бокач

Элементоорганические соединения  
переходных металлов: строение, свойства  
и применение в гомогенном  
металлокомплексном катализе

*Задачник  
для студентов химических специальностей*

Санкт-Петербург  
2016

УДК 547.1'1:544.47(075)

ББК 24.237: 24.54–74.58

Б86

*Утверждено Ученым Советом Института химии СПбГУ  
в качестве учебного пособия для студентов 4-го и 5-го курсов*

Рецензенты:

д.х.н., доцент, проф. кафедры химии Санкт-Петербургского  
государственного лесотехнического университета

***Ю. Т. Виграненко***

к.х.н., доцент, доц. кафедры неорганической химии  
Института химии СПбГУ

***Е. В. Грачёва***

**Боярский В. П., Бокач Н. А.**

Б86      Элементоорганические соединения переходных металлов: строение, свойства и применение в гомогенном металлокомплексном катализе: задачник / В. П. Боярский, Н. А. Бокач — СПб.: Издательство ВВМ, 2016. — 35 с.

ISBN 978-5-9651-0964-7

В учебном пособии собраны задачи к курсам лекций «Металлоорганическая химия переходных элементов» и «Гомогенный металлокомплексный катализ», читаемых для студентов Института химии СПбГУ, приведены решения предложенных заданий. Предназначено для самостоятельной работы студентов.

УДК 547.1'1:544.47(075)

ББК 24.237: 24.54–74.58

## Содержание

Введение .....	4
Строение комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами .....	5
Свойства и реакционная способность комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами .....	6
Элементарные стадии в гомогенном металлокомплексном катализе .....	7
Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов .....	11
Ответы и решения .....	12
Приложения .....	34

## Введение

Настоящий задачник является учебным пособием к курсам «Металлоорганическая химия переходных элементов» и «Гомогенный металлокомплексный катализ», читаемых для студентов 4 курса бакалавриата, 5 курса специалитета и 2 курса магистратуры Института химии СПбГУ. При изучении этих курсов перед студентами стоит задача не только усвоить теоретический материал, ознакомиться с основными теоретическими представлениями, но и научиться применять их на практике к конкретным объектам и реакциям. Необходим переход от пассивного усвоения курса к активному, для чего чрезвычайно важна самостоятельная работа. Именно для такой самостоятельной работы и предназначено данное пособие. В основном, задачи подобраны таким образом, чтобы студент был вынужден не только объяснять факты, но и делать прогнозы на основании известных ему теоретических предпосылок. Применение полученных теоретических знаний к решению проблем, возникающих при анализе реальных экспериментальных данных, позволяет более глубоко усвоить курс и помогает молодому исследователю при переходе к практической деятельности.

Сборник составлен с использованием заданий учебника “The Organometallic Chemistry of the Transition Metals”/ R. H. Crabtree –5<sup>th</sup> ed., 2009, Wiley, 506 p., а также на основании оригинальных литературных данных и собственных научных результатов авторов.

## Строение комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами

1. Приведите шесть примеров комплексов переходных металлов в различных степенях окисления (определенных с использованием ионной модели) с органическими лигандами, подчиняющихся правилу 18 электронов.

2. Определите количество валентных электронов в комплексах, являющихся решением задачи 1, с использованием ковалентной модели.

3. Приведите пример комплекса хрома, имеющего эмпирическую формулу  $C_{15}H_{10}O_3Cr$  и подчиняющегося правилу 18 электронов.

4. Используя ионную и ковалентную модель, определите число валентных электронов центрального атома в комплексе  $[CpFe(CO)_2Me]$ .

5. Полагая, что для комплексов выполняется правило 18 электронов, установите формулу соединения (найдите  $n$ ):  $Os(\eta^5-Cp)(CO)_n^+$ ,  $W(H)_2(CO)_n(PPh_3)_2$ ,  $HV(CO)_n(dppe)$  ( $dppe$  - бис(дифенилфосфино)этан).

6. Полагая, что для металлоцентров выполняется правило 18 электронов, установите заряд комплексов:  $W(CO)_5Cl$ ,  $Re(dppe)_2(N_2)Cl$ ,  $(C_7H_7)Mo(CO)_3$ .

7. Предскажите гаптность лигандов в комплексах:  $Fe(PR_3)_3(C_6H_6)$ ,  $CpReMe(NO)(CO)(PMe_3)$ .

8. Подсчитайте число валентных электронов и степень окисления центрального атома для следующих комплексов:  $IrCl(PPh_3)_3$ ,  $V(CO)_6$ ,  $Ti(Np)_4$  ( $Np$  – неопентил,  $CH_2CMe_3$ ). Объясните, почему в этих случаях правило 18 электронов не выполняется.

9. Эксперимент показывает, что в комплексе титана с двумя лигандами  $MeN=CH-CH=NMe$  каждый лиганд связан с центральным атомом металла двумя атомами азота. Предложите три различных структуры этого комплекса  $Ti(C_4H_8N_2)_2$  с тремя различными степенями окисления металла.

10. В плоскоквадратных комплексах Ni и Pd *цис*- и *транс*- $\text{Ph}_2\text{ML}_2$  фенильные лиганды могут находиться в плоскости комплекса или вращаться вокруг оси связи металл-углерод. Предскажите, какая конформация будет более устойчива для подобных комплексов.

11. Предложите наиболее вероятную структуру комплекса с аллильным лигандом  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ . Какие изомеры возможны для этого соединения?

12. Соединение, имеющее брутто-формулу  $\text{Ru}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_3\text{Cl}_2$  обладает электропроводностью в растворе (электролит 1:1 типа). Предложите структуру соединения, учитывая, что для рутения выполняется правило 18 электронов.

### Свойства и реакционная способность комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами

13. Расположите комплексы  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  в порядке увеличения  $\nu(\text{CO})$ .

14. Расположите комплексы в порядке возрастания длины связи  $\text{C}=\text{C}$ :  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2(\text{CN})_4\}]$  и  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . Как координация скажется на величине  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ?

15. Для какого комплекса нуклеофильная атака на лиганд будет протекать легче:  $[\text{ReCl}(\text{dppe})_2(\text{CNPh})]$  или  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CNPh})]$ ?

16. Комплексы  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{Co}(\textit{lin}\text{-NO})(\text{CO})_3$  имеют тетраэдрическое строение. Для первого реакции замещения происходят по диссоциативному механизму, для второго — по ассоциативному. Объясните причину различия.

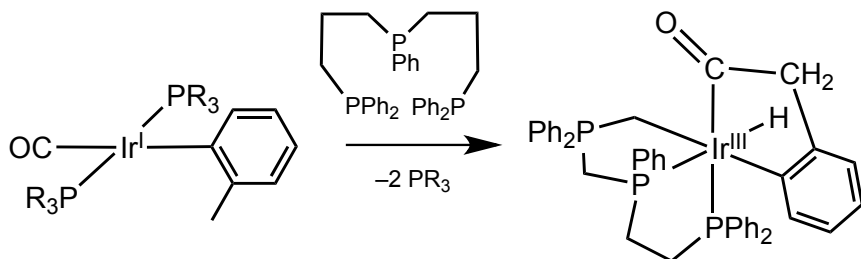
17. Комплекс  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  реагирует под действием микроволнового облучения с аминами и фосфинами с образованием продуктов состава  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ . Продукт реакции исходного комплекса с пиперидином проявляет в ИК спектре 4 полосы в области валентных колебаний CO (2013, 1934, 1887, 1819  $\text{cm}^{-1}$ ), тогда как продукт реакции с  $\text{PPh}_3$  — только 2 полосы (1953, 1896  $\text{cm}^{-1}$ ). Объясните наблюдаемое различие и приведите структуру продуктов реакции.

18. Комплекс *транс*-(Cl)- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})(\text{CO})_2]$  в растворе MeCN под действием УФ образует новое соединение. Напишите уравнение реакции. Запишите структурные формулы возможных изомеров продукта, предположите, какой из изомеров будет наиболее стабилен, объясните причину.

19. Комплекс  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  стехиометрически декарбонирует  $\text{PhCHO}$  с образованием  $\text{PhH}$  и  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ . В то же время комплекс  $[\text{RhCl}(\text{dppe})_2]$  катализирует подобный процесс. Объясните причину различия. Предложите механизм реакции.

20. Объясните причину неустойчивости комплексов переходных металлов с алкильными лигандами. Как можно стабилизировать алкильные комплексы? Приведите примеры.

21. Предложите механизм реакции:



22.  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  реагирует с  $\text{AlMe}_3$  с образованием  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2)\text{AlMe}_2$ . Предложите механизм образования этого соединения. Где применяется образующийся комплекс?

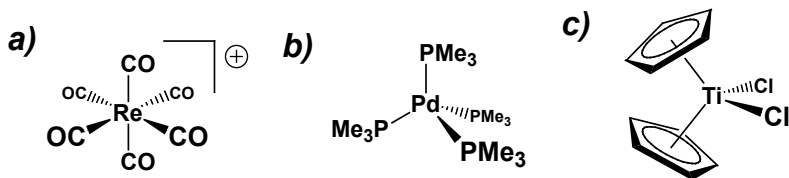
23. Комплекс  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$  (катализатор Граббса, используется в реакции метатезиса олефинов) при взаимодействии с алкеном  $\text{EtOCH}=\text{CH}_2$  образует новый комплекс и один эквивалент нового алкена, после чего реакция прекращается. Напишите уравнение реакции. Почему реакция протекает как стехиометрическая, а не каталитическая?

### Элементарные стадии в гомогенном металлокомплексном катализе

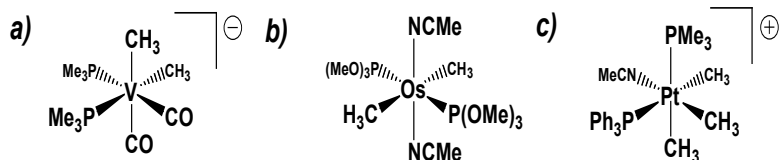
24. Предскажите порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения  $\text{HCl}$  для следующих комплексов:



25. Предскажите порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения  $\text{Cl}_2$  для следующих комплексов:



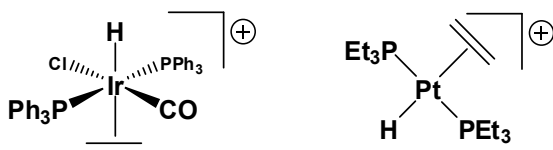
26. Предскажите порядок реакционной способности в реакции восстановительного элиминирования для следующих комплексов:



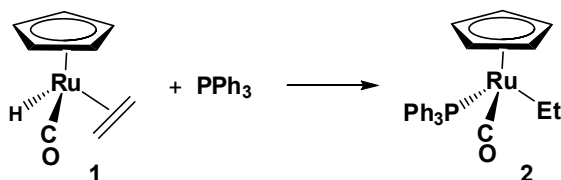
27. Аддукты HCl и комплексов  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  стабильны, а аддукты HCl и комплексов  $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  и  $\text{IrPh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  — нет. Почему?

28. Комплекс  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$  при реакции с HCl образует комплекс  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ . Тот же продукт образуется при реакции с *t*-BuCl. Объясните. Какие еще органические и неорганические вещества (помимо комплексов платины) образуются при этих реакциях?

29. Почему ни для одного из приведенных ниже комплексов не наблюдается реакция внедрения при комнатной температуре?

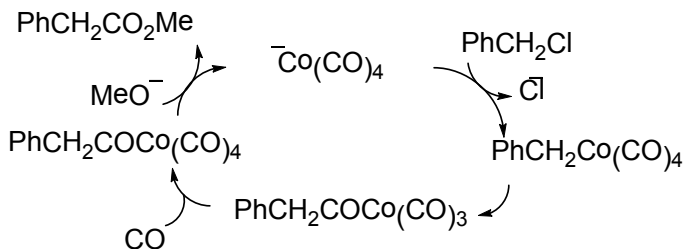


30. Через какие две стадии и в каком порядке протекает следующий процесс:

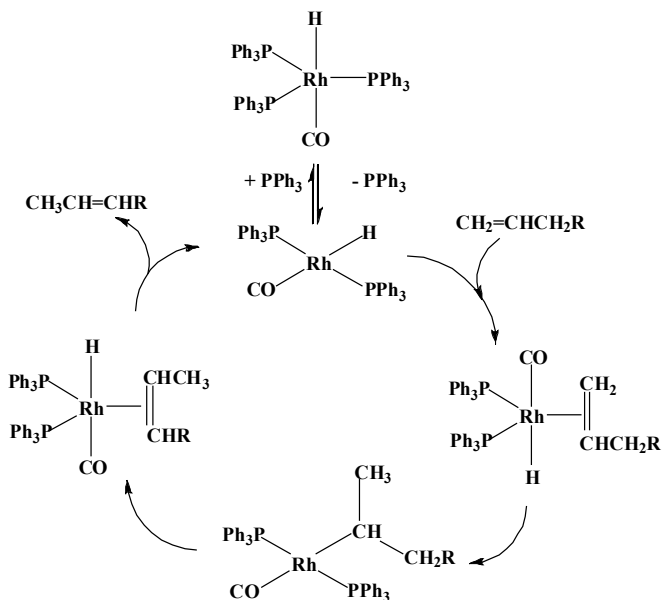




31. Из каких элементарных стадий состоит каталитический цикл реакции карбонилирования бензилхлорида при повышенном давлении окиси углерода? Определите координационное число (К.Ч.), степень окисления (С.О.) и число валентных электронов для всех комплексов кобальта, участвующих в процессе:



32. Из каких элементарных стадий состоит каталитический цикл реакции изомеризации алкенов, катализируемой комплексом  $\text{RhH}(\text{-CO})\text{L}_3$ ? Определите К.Ч., С.О. и число валентных электронов для всех комплексов родия, участвующих в процессе:



33. Из каких элементарных стадий состоит каталитический цикл реакции гидроформилирования? Определите К.Ч., С.О. и число ва-

Proposed reaction scheme for the carbonylation of 1-octene to 2-octanone:

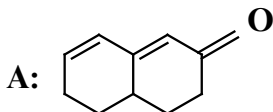
$$\begin{array}{c}
 \text{RCH}(\text{CH}_3)\text{CHO} \\
 \uparrow \\
 (\text{CO})_3\text{Co}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{R} \leftarrow (\text{CO})_4\text{CoCH}(\text{CH}_3)\text{R} \\
 \uparrow \quad \text{CO} \\
 (\text{CO})_3\text{CoCH}(\text{CH}_3)\text{R} \\
 \uparrow \\
 \text{CoH(CO)}_4 \xrightarrow{+\text{CO}} \text{CoH(CO)}_3 \xrightarrow{-\text{CO}} \text{CoH(CO)}_4 \\
 \text{CoH(CO)}_3 \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CHR}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{\text{CO}} (\text{CO})_4\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{-\text{CO}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \\
 \text{CoH(CO)}_3 \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CHR}} (\text{CO})_3\text{CoCH}(\text{CH}_3)\text{R} \xrightarrow{-\text{CO}} (\text{CO})_3\text{CoCH}(\text{CH}_3)\text{R} \\
 \text{CoH(CO)}_3 \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CHR}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{\text{CO}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{-\text{CO}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \\
 \text{CoH(CO)}_3 \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CHR}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{\text{CO}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R} \xrightarrow{-\text{CO}} (\text{CO})_3\text{CoCH}_2\text{CH}_2\text{R}
 \end{array}$$

The diagram illustrates a catalytic cycle for the hydrocarbonation of ethylene. The cycle involves several rhodium complexes and ligand transformations:

- Initial State:**  $(\text{RhL}_2\text{Cl})_2$  dissociates into  $\text{L,Rh,Cl,L}$ .
- Ethane Addition:**  $\text{CH}_3\text{CH}_3$  adds to  $\text{L,Rh,Cl,L}$  to form  $\text{L,Rh,CH}_2\text{CH}_3$ .
- Hydrogen Addition:**  $\text{H}_2$  adds to  $\text{L,Rh,CH}_2\text{CH}_3$  to form  $\text{L,Rh,H}$ .
- Ligand Addition:**  $\text{+L}$  adds to  $\text{L,Rh,H}$  to form  $\text{L,Rh,H,L}$ .
- Hydrogen Elimination:**  $\text{-H}_2$  is eliminated from  $\text{L,Rh,H,L}$  to regenerate  $\text{L,Rh,H}$ .
- Ethylene Addition:**  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  adds to  $\text{L,Rh,H}$  to form  $\text{L,Rh,H,CH}_2\text{CH}_2$ .
- Ligand Elimination:**  $\text{-L + CH}_2\text{CH}_2$  is eliminated from  $\text{L,Rh,H,CH}_2\text{CH}_2$  to regenerate  $\text{L,Rh,H}$ .

## Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов

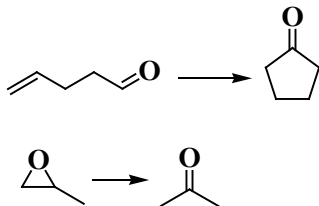
35. Соединение **A** гидрируется многими гомогенными катализаторами. При этом главным продуктом является кетон  $C_{10}H_{16}O$ , но в небольших количествах образуется также соединение **B**, имеющее брутто-формулу  $C_{10}H_{12}O$  и обладающее кислотным характером. Что это за продукт? Каков механизм его образования?



36. Может ли комплекс  $Rh(\text{triphos})Cl$  катализировать гидрирование алкенов? Что изменится при добавлении к этому комплексу  $BF_3$ ?

( $\text{triphos} = Ph_2PCH_2CH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2CH_2PPh_2$ )

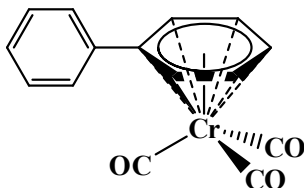
37. Предложите механизм реакций, приведенных ниже, которые катализируются комплексом  $Rh(I)$ , например,  $RhCl(PPh_3)_3$ :



38. Комплекс  $(\eta^6\text{-PhH})Mo(CO)_3$  катализирует гидрирование 1,3-диенов до *цис*-олефинов. Каков механизм его действия, могут ли алкены гидрироваться с использованием этого катализатора?

## Ответы и решения

3. Одно из возможных решений приведено на рисунке. Это ( $\eta^6$ -бифенил)трикарбонилхром:



4. Пошаговое решение для  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}]$  приведено в таблице:

Ковалентная модель	Ионная модель
<p>Fe — металл 8 группы, 8 электронов,            Cr — лиганд типа <math>\text{L}_2\text{X}</math>, 5 электронов,            Me — лиганд X, образующий связь по ковалентному механизму, 1 электрон,            CO — лиганд L, образующий связь по донорно-акцепторному механизму, 2 лиганда по 2 электрона, всего 4,            Заряд комплекса — 0.</p>	<p>Заряд комплексной частицы 0, присутствует два анионных лиганда (<math>-2</math>), степень окисления железа <math>+2</math>,            Fe — металл 8 группы, число электронов <math>\text{Fe}^{2+}</math>: <math>8 - 2 = 6</math>,            Cr — лиганд — донор 6 электронов,            Me — донор одной неподеленной пары, 2 электрона,            CO — донор одной неподеленной пары, 2 лиганда по 2 электрона, всего 4.</p>
ИТОГО: $8 + 5 + 1 + 4 + 0 = 18$	ИТОГО: $6 + 2 + 6 + 4 = 18$

5. Для решения задачи надо составить уравнение, по которому определяется число валентных электронов (ЧВЭ):

ЧВЭ = номер группы металла (в «длинной» Периодической таблице) — степень окисления металла + число лигандов · дентатность лигандов · 2 — (ионная модель).

$\text{ЧВЭ}$  = номер группы металла (в «длинной» Периодической таблице) + число лигандов-доноров неподеленной пары · дентатность лигандов · 2 + число лигандов-доноров неспаренного электрона · дентатность лигандов – заряд комплекса (ковалентная модель).

Учитывая, что  $\text{ЧВЭ} = 18$ , находим число лигандов  $n$ .

Решение с использованием ионной модели.

$\text{Os}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_n^+$ : 8 (атом осмия) – 2 (степень окисления) + 6 (тридентатный лиганд  $\eta^5\text{-Cp}$ ) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n=3$ .

$\text{W}(\text{H})_2(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_2$ : 6 (атом вольфрама) – 2 (степень окисления) + 2 · 2 (два гидридных лиганда) + 2 · 2 (два фосфина) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n=3$ .

$\text{HV}(\text{CO})_n(\text{dppe})$ : 5 (атом ванадия) – 1 (степень окисления) + 2 (гидридный лиганд) + 2 · 2 (бидентатный фосфин) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n=4$ .

Решение с использованием ковалентной модели.

$\text{Os}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_n^+$ : 8 (атом осмия) + 5 (лиганд  $\eta^5\text{-Cp}$ ) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) – 1 (заряд комплекса, равный +1) = 18 электронов. Отсюда  $n=3$ .

$\text{W}(\text{H})_2(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_2$ : 6 (атом вольфрама) + 2 · 1 (два атома водорода) + 2 · 2 (два фосфина) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n=3$ .

$\text{HV}(\text{CO})_n(\text{dppe})$ : 5 (атом ванадия) + 1 (атом водорода) + 2 · 2 (бидентатный фосфин) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n=4$ .

6. Для решения задачи надо составить уравнение, по которому определяется ЧВЭ. Зная, что  $\text{ЧВЭ} = 18$ , определяем заряд комплекса  $Z$ :

Для решения использована ковалентная модель.

$\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$ : 6 (атом вольфрама) + 5 · 2 (пять лигандов CO) + 1 (атом Cl) –  $Z$  (заряд комплекса) = 18 электронов. Отсюда  $Z=-1$ .

$\text{Re}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{Cl}$ : 7 (атом рения) + 4 · 2 (два бидентатных фосфина) + 2 (молекулярный азот) + 1 (атом хлора) –  $Z$  (заряд комплекса) = 18 электронов. Отсюда  $Z=0$ .

$(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ : 6 (атом молибдена) + 7 (лиганд  $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7$ ) + 3 · 2 (три лиганда CO) –  $Z$  (заряд комплекса) = 18 электронов. Отсюда  $Z=+1$ .

7. Полагая, что правило 18 электронов выполняется, находим, что арены в комплексе  $\text{Fe}(\text{PR}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_6)$  занимает два координационных

места. Ионная модель:  $8 (\text{атом железа}) - 0 (\text{степень окисления}) + 2 \cdot 3 (\text{три фосфиновых лиганда}) + 2 \cdot 2 (\text{арен}) = 18$  электронов, ковалентная модель:  $8 (\text{атом железа}) + 2 \cdot 3 (\text{три фосфиновых лиганда}) + 2 \cdot 2 (\text{арен}) = 18$  электронов, то есть это  $\text{Fe}(\text{PR}_3)_3(\eta^4-\text{C}_6\text{H}_6)$ .

Для  $\text{CpReMe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$  возможно два решения. При линейной координации NO получаем:

$7 (\text{атом рения}) - 1 (\text{степень окисления Re}) + 2 (\text{линейный NO}) + 2 (\text{Me}) + 2 (\text{CO}) + 2 (\text{фосфин}) + 4 (\eta^3\text{-циклопентадиенил}) = 18$  электронов (ионная модель);  $7 (\text{атом рения}) + 3 (\text{линейный NO}) + 1 (\text{Me}) + 2 (\text{CO}) + 2 (\text{фосфин}) + 3 (\text{циклопентадиенил}) = 18$  электронов (ковалентная модель) и  $\eta^3\text{-CpReMe}(\text{lin-NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ .

При угловой координации NO:

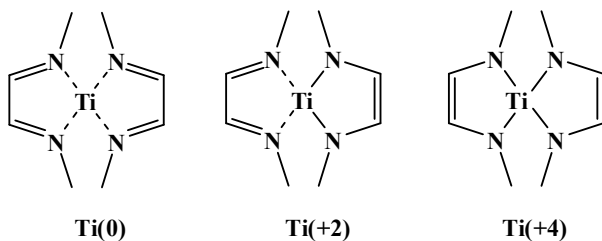
$7 (\text{атом рения}) - 3 (\text{степень окисления}) + 2 (\text{угловый NO}) + 2 (\text{Me}) + 2 (\text{CO}) + 2 (\text{фосфин}) + 6 (\eta^5\text{-циклопентадиенил}) = 18$  электронов (ионная модель);  $7 (\text{атом рения}) + 1 (\text{угловый NO}) + 1 (\text{Me}) + 2 (\text{CO}) + 2 (\text{фосфин}) + 5 (\text{циклопентадиенил}) = 18$  электронов (ковалентная модель) и  $\eta^5\text{-CpReMe}(\text{bent-NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ .

8.  $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ : ионная модель  $9 - 1 + 2 + 2 \cdot 3 = 16$  электронов, ковалентная модель  $9 + 1 + 2 \cdot 3 = 16$  электронов. Степень окисления металлоцентра +1. Иридий(I) имеет конфигурацию  $d^8$ , для нее характерна устойчивая 16-электронная оболочка и плоско-квадратная геометрия.

$\text{V}(\text{CO})_6^-$ : ионная модель  $5 - 0 + 2 \cdot 6 = 17$  электронов, ковалентная модель  $5 + 2 \cdot 6 = 17$  электронов. Степень окисления металлоцентра 0. Стабильность комплекса обусловлена стерическими причинами (октаэдрическая конфигурация), однако он легко восстанавливается до  $\text{V}(\text{CO})_6^-$  (18 электронная оболочка).

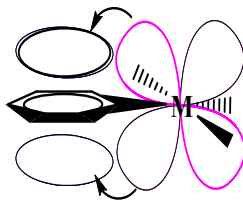
$\text{Ti}(\text{Np})_4$ : ионная модель  $4 - 4 + 2 \cdot 4 = 8$  электронов, степень окисления металлоцентра +4. Ковалентная модель  $4 + 4 = 8$  электронов. Комплекс  $d$ -металла начала периода с дефицитом электронов и присутствие стерически загруженных лигандов (Np).

9. Решение задачи основано на том, что бидентатный нейтральный лиганд  $\text{MeN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NMe}$  в комплексе имеет то же количество атомов и порядок связи, как и бидентатный дианионный лиганд  $(\text{MeN}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NMe})^{2-}$ . Поэтому для комплекса  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)_2$  можно предложить три различных структуры:



(пунктиром изображены связи с нейтральными лигандами)

10. С точки зрения электронных факторов наиболее выгодным расположением будет размещение фенильных колец в плоскости комплекса. При этом обратное дативное взаимодействие между вакантными орбиталями ароматических  $\pi$ -систем, находящихся над и под плоскостями фенильных колец, и занятыми орбиталями металла, расположенными над и под плоскостью комплекса (например,  $d_{xz}$ ) будет максимальным:

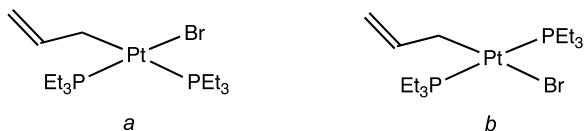


Со стерической точки зрения более выгодным будет расположение фенильных колец перпендикулярно плоскости квадратного комплекса (как для *цис*-, так и для *транс*-комплексов). При этом будут сведены к минимуму неблагоприятные пространственные взаимодействия между различными лигандами.

Таким образом, комбинация этих двух факторов приведет к наименьшей энергии ротамера, в котором оба фенильных кольца развернуты под некоторым острым углом к плоскости комплекса. Величина этого угла зависит от природы металла и лигандов. (Аналогом подобного компромисса между электронными и пространственными факторами в органической химии является, например, бифенил, диэдральный угол в котором составляет около  $40^\circ$ ).

11. Аллильный лиганд  $C_3H_5$  может координироваться как  $\eta^1$ - или  $\eta^3$ -. При  $\eta^3$ -координации получаем 18-электронную оболочку для платины. Степень окисления металлоцентра +2 (комплекс нейтраль-

ный, есть два анионных лиганда), то есть это  $d^8$  металлоцентр, для него более устойчива 16-электронная оболочка. Она достигается при координации  $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$ . Геометрия комплекса — плоский квадрат и возможно образование двух изомеров:



Стерические факторы более значимы при определении стабильности этих соединений, поэтому более устойчивым будет комплекс с *транс*-расположением фосфиновых лигандов, то есть комплекс *b*.

12. Комплекс является электролитом, значит, часть хлорид-анионов находятся во внешней сфере. Поскольку указан только брутто-состав, предполагаем, что комплекс может быть как мооядерным, так и би- и полиядерным. Для мооядерного комплекса невозможно предложить структуру, удовлетворяющую условиям задачи. Для биядерного возможен следующий вариант:  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_6]\text{Cl}$ . При этом каждый атом рутения в степени окисления +2 связан с тремя фосфиновыми лигандами и с тремя мостиковыми атомами хлора, число валентных электронов 18. Удобней расчет с использованием ионной модели:  $6 (\text{для Ru}^{\text{II}}) + 3 \cdot 2 (\text{фосфиновые лиганды}) + 3 \cdot 2 (\text{Cl}^- \text{ лиганды}) = 18$ . В целом заряд биядерного комплексного иона = +1, а один хлорид-анион находится во внешней сфере — комплекс является электролитом типа 1 : 1.

13. Частота валентных колебаний CO в карбонильных комплексах определяется, в частности, степенью обратного донирования электронной плотности от металлоцентра к карбонильному лиганду, которое приводит к уменьшению порядка связи CO и частоты ее валентного колебания. Чем меньше донорная способность соседних лигандов, тем ниже степень обратного донирования и выше частота валентных колебаний CO. Донорная способность лигандов изменяется следующим образом:  $\text{Me} > \text{Cl}$  и  $\text{PMe}_3 > \text{PPh}_3$ , поэтому  $\nu(\text{CO})$  увеличивается в ряду:  $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ .

14. Длина связи в олефиновом лиганде будет определяться степенью обратного донирования электронной плотности от металлоцентра к лиганду, чем оно выше, тем выше заселенность разрыхляющих



МО связи  $C \equiv C$ , тем больше длинна связи. Для комплексов платины(0) степень обратного донирования выше, чем для платины(II). Для  $C_2(CN)_4$ , содержащего акцепторные заместители, энергия НСМО ниже, чем для  $C_2H_4$ , поэтому эффективность перекрывания МО металлоцентра и лиганда и степень обратного донирования также будет выше. Длина связи в комплексах будет возрастать в следующем порядке:  $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ ,  $[Pt(PPh_3)_2(C_2H_4)]$ ,  $[Pt(PPh_3)_2\{C_2(CN)_4\}]$ .

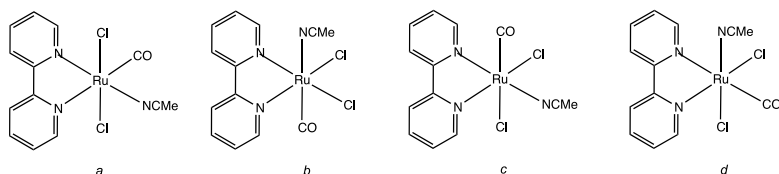
15. Re — металл 7 группы, степень окисления в комплексе +1; Pd — металл 10 группы, степень окисления в комплексе +2. Чем больше номер группы, тем стабильнее электронная оболочка и меньше способность к донированию электронной плотности. Также способность к донированию падает, а акцепторная способность растет с ростом степени окисления металла. Оба эти фактора приводят к тому, что Pd(II) обладает меньшей способностью к донированию электронной плотности и большей акцепторной способностью, чем Re(I), поэтому в комплексе палладия изонитрильный лиганд будет в большей степени активирован по отношению к реакциям нуклеофильного присоединения.

16. Рассчитываем число валентных электронов для металлоцентра в комплексах:  $Ni(CO)_4$ , ионная модель 10 (Ni) — 0 (степень окисления) + 4 · 2 (четыре CO) = 18, ковалентная модель 10 (Ni) + 4 · 2 (четыре CO) = 18;  $Co(lin-NO)(CO)_3$ , ионная модель 9 (Co) + 1 (степень окисления -1) + 3 · 2 (три CO) + 2 ( $lin-NO$ ) = 18, ковалентная модель 9 (Co) + 3 · 2 (три CO) + 3 ( $lin-NO$ ) = 18. Для комплексов с 18-электронной валентной оболочкой характерен диссоциативный механизм замещения. Для комплекса  $Co(lin-NO)(CO)_3$  возможен валентный изомеризм  $Co(lin-NO)(CO)_3 / Co(bent-NO)(CO)_3$ . При угловой координации NO выступает в качестве донора 1 электрона (ковалентная модель), и заряд лиганда NO меняется на 2 единицы (-1 для угловой координации, +1 для линейной координации, а значит, меняется и степень окисления металлоцентра, ионная модель), в этом случае число электронов валентной оболочки металлоцентра — 16, для комплекса возможно замещение лигандов по ассоциативному механизму.

17. Продукт реакции замещения, октаэдрический комплекс  $Mo(CO)_4L_2$ , может существовать в виде двух изомеров — *цис*-(L) и *транс*-(L). Для более симметричного комплекса (*транс*-конфигурация) будет наблюдаться меньше полос  $\nu(CO)$  в ИК спектре по сравнению с *цис*-изомером. То есть, образуются продукты *цис*-

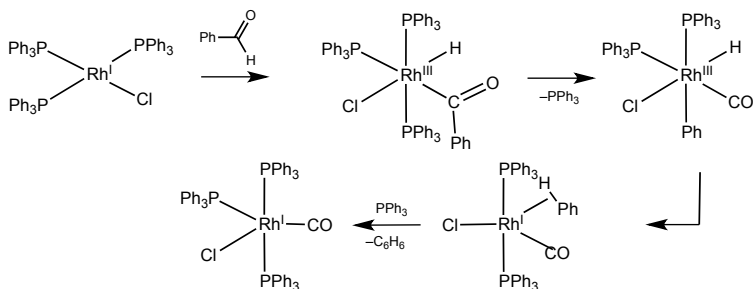
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2]$  и *транс*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ . Причиной образования различных изомеров может быть проявление амином только сильных  $\sigma$ -донорных свойств, что стабилизирует структуру с расположением этих лигандов в *транс*-положении к CO (сильным  $\pi$ -акцепторам), т.е. с их взаимным *цис*-расположением. С другой стороны, для фосфинов (умеренных  $\pi$ -акцепторов) нет заметной стабилизации структуры с расположением этих лигандов в *транс*-положении к CO, в то же время тризамещенный фосфин является стерически загруженным лигандом. Поэтому в данном случае выгоднее будет структура с *транс*-расположением фосфиновых лигандов.

18. Под действием УФ происходит диссоциация связи M–CO, поэтому возможно замещение карбонильного лиганда. MeCN обладает слабыми лигандными свойствами, можно ожидать замещения одного лиганда CO на MeCN, состав образующегося комплекса  $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})(\text{CO})(\text{NCMe})]$ . Для соединения возможно образование четырех изомеров:

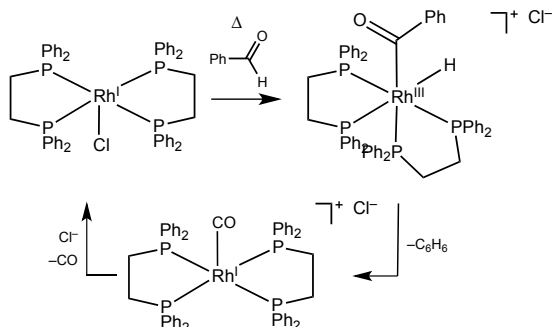


Наиболее выгодной будет конфигурация, где карбонильный лиганд находится в *транс*-положении к одному из атомов азота bpy (сочетание сильный  $\pi$ -акцептор-сильный  $\sigma$ -донор) и ацетонитрильный лиганд в *транс*-положении к лиганду  $\text{Cl}^-$  (сочетание слабый  $\sigma$ -донор/ $\pi$ -акцептор — умеренный  $\sigma$ ,  $\pi$ -донор лучше, чем умеренный  $\sigma$ ,  $\pi$ -донор — умеренный  $\sigma$ ,  $\pi$ -донор), то есть стабильней будет изомер *d*.

19. Для первого процесса можно предположить следующий механизм:

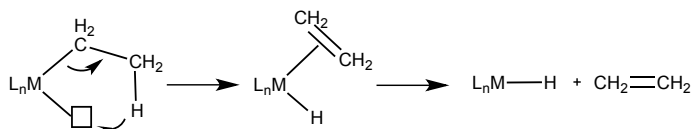


Один из вариантов механизма второго процесса:



Отличие связано с присутствием во втором комплексе бидентатного фосфина. Хелатный эффект определяет большую стабильность нейтрального комплекса  $[\text{RhCl}(\text{dppe})_2]$  и вытеснение CO ионом  $\text{Cl}^-$  на последнем этапе каталитического цикла.

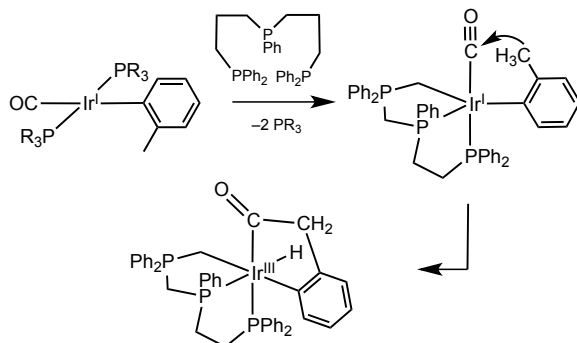
20. Неустойчивость комплексов переходных металлов с алкильными лигандами связывают с высокой вероятностью протекания реакции  $\beta$ -элиминирования.



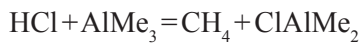
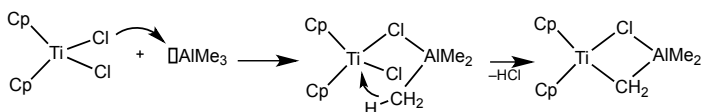
Не будут подвергаться  $\beta$ -элиминированию комплексы, у которых: (а) нет вакансии (лабильного лиганда) в *цис*-положении к алкильной группе, например  $[\text{FeCp}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ; (б) нет  $\beta$ -атома водорода, например, комплексы с лигандами  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{COMe}$ ; (в) у которых есть  $\beta$ -атом водорода, который не может быть сближен с металлоцентром в связи со стерической загруженностью или особенностями геометрии лиганда, например,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CMe}_3$ ; (г) в которых фрагмент  $\text{M}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$  не может стать копланарным, например, в комплексах с такими лигандами как 1-адамантил, 6-норборнил.

21. Возможен следующий механизм реакции: замещение монодентатно связанных фосфиновых лигандов тридентатным фосфином. При этом электрофильная активация карбонильного лиганда возрастает, а CO и *o-Tol* оказываются в соседних положениях. Таким образом, становится возможным внутримолекулярная нуклеофиль-

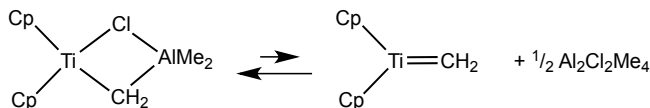
ная атака и образование комплекса иридия(III).



## 22. Механизм образования реагента Теббе:

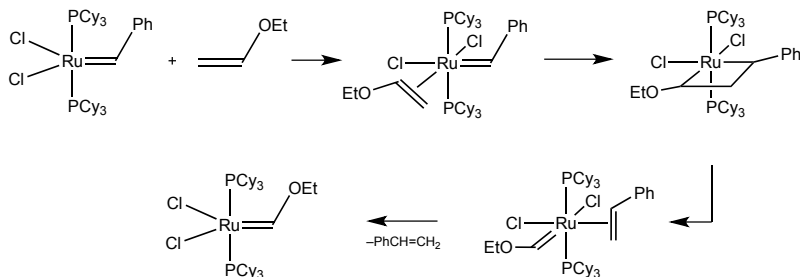


Реагент Теббе, стабилизированная форма карбенового комплекса  $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ ,



применяется для получения олефинов  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  из карбонильных соединений  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ .

## 23. Реакция комплекса с олефином протекает следующим образом:



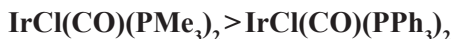
Образующийся комплекс является стабильным в условиях реакции (стабилизация карбенового лиганда за счет группы OEt), поэтому процесс протекает как стехиометрический.

24. Основное различие между данными комплексами заключается в разной электронной плотности на атоме иридия. Это различие обусловлено электронными эффектами лигандов. Поэтому для ответа на поставленный вопрос необходимо сравнить различные лиганды по их донорной способности.

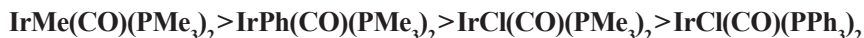
Прежде всего, сравним индуктивные эффекты Cl, Ph и Me—анионных двухэлектронных монодентатных лигандов. Электроотрицательность в этом ряду изменяется в следующем порядке:  $\text{Cl} > \text{C}_{\text{sp}^2}(\text{Ph}) > \text{C}_{\text{sp}^3}(\text{Me})$ . Это означает, что их донорная способность по отношению к атому металла будет увеличиваться в этом ряду. Значит, комплексы б), в) и г) по величине электронной плотности на атоме иридия располагаются следующим образом:



Теперь необходимо сравнить донорные свойства фосфиновых лигандов. Известно, что  $\text{PPh}_3$  значительно менее основен, чем  $\text{PMe}_3$ . Это означает, что по величине электронной плотности на атоме иридия комплекс б) превосходит комплекс а):

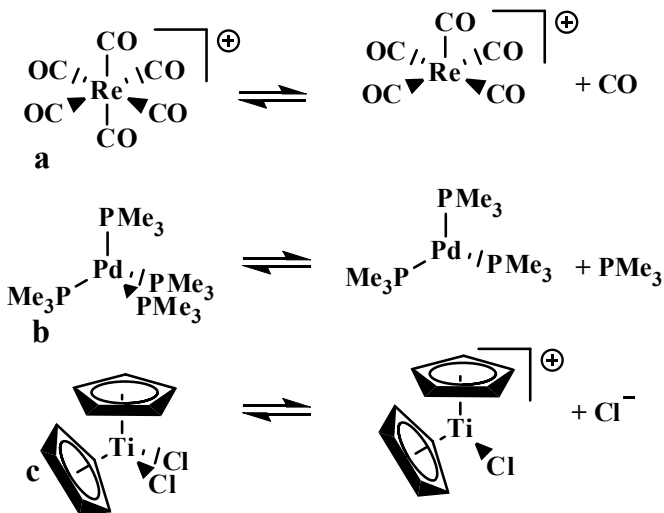


Относительная реакционная способность комплексов в реакциях окислительного присоединения будет тем выше, чем больше электронная плотность на металле, так как металл в ходе процесса окисляется, а к этому сильнее склонны более богатые электронами системы. Таким образом, порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения  $\text{HCl}$  для рассматриваемых комплексов следующий:

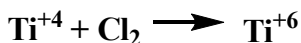
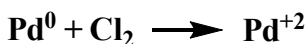
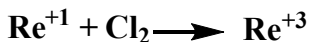


25. Для того, чтобы комплекс переходного металла принимал участие в реакциях окислительного присоединения, необходимо соблюдение ряда условий. Это, прежде всего, наличие вакантного координационного места. С этой точки зрения все приведенные комплексы находятся в одинаковом положении. Комплексы а) и б) координаци-

онно насыщены, комплекс с), хотя и является 16-электронным, весьма нагружен стерически из-за объемных цикlopентадиенильных лигандов. Но для всех для них возможны равновесные процессы диссоциации, освобождающие координационное место:



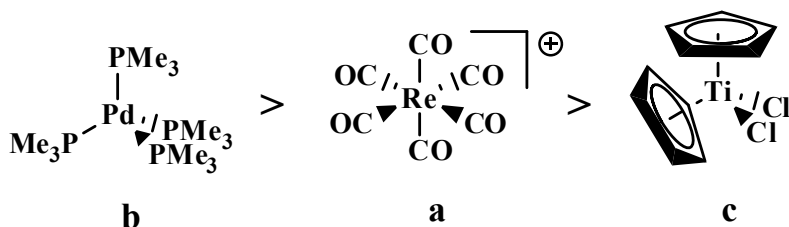
Еще одним важным условием является степень окисления металла. В случае окислительного присоединения хлора степень окисления металлов в этих комплексах должна увеличиться на два:



Очевидно, что для комплексов а) и б) этот процесс принципиально возможен, тогда как реакция с) неосуществима.

Для того, чтобы сделать выбор между комплексами а) и б), рассмотрим электронную плотность на атоме металла. Сами по себе эти металлы — рений и палладий — имеют близкую электроотрицательность (см. Приложение 2) и, следовательно, способность к окислению. Но в комплексе а) и в образующемся из него координационно-не-

насыщенном интермедиате положительно заряженный атом металла связан с большим количеством сильно акцепторных карбонильных лигандов, тогда как в случае комплекса б) нейтральный атом металла соединен с несколькими донорными фосфиновыми лигандами. Это означает, что в комплексе б) металл гораздо богаче электронами и, следовательно, значительно активнее в реакции окислительного присоединения. Таким образом, порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения хлора для рассматриваемых комплексов следующий:



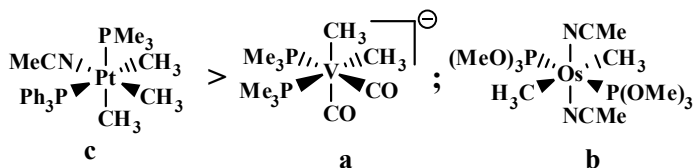
26. Последовательность рассуждений аналогична предыдущей задаче. Для того, чтобы комплекс переходного металла принимал участие в реакциях восстановительного элиминирования, необходимо, прежде всего, наличие в координационной сфере двух анионных лигандов в *цис*-положении друг к другу. Это позволяет сразу же исключить из рассмотрения комплекс б). В этом комплексе два метильных лиганда находятся в *транс*-положении, поэтому восстановительное элиминирование без предварительной изомеризации комплекса невозможно.

Теперь рассмотрим степень окисления. В случае восстановительного элиминирования степень окисления металлов в этих комплексах должна уменьшаться на два:

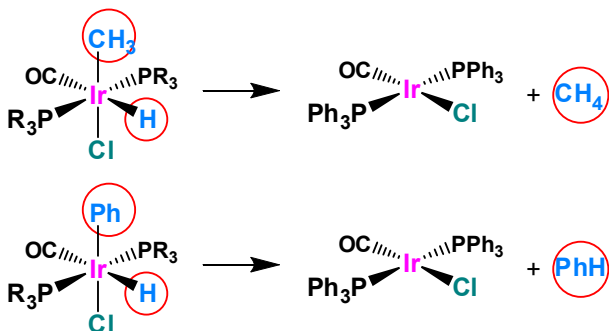


В случае комплекса а) этот процесс термодинамически невыгоден, так как приводит к комплексу ванадия в отрицательной степени окисления. Реакция с) термодинамически возможна, так как комплексы Pt(II)—достаточно стабильные соединения.

Таким образом, восстановительное элиминирование для комплекса с) является возможным, а для комплексов а) и б) — нет:

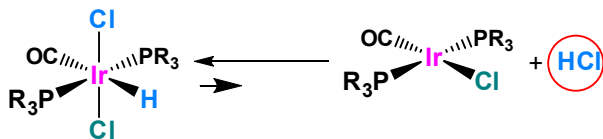


27. Ответ на этот вопрос вытекает из структуры образующихся в результате окислительного присоединения комплексов. Аддукты HCl и комплексов  $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  и  $\text{IrPh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  содержат в своем составе метильный (фенильный) и гидридный анионные лиганды, которые способны восстановительно элиминировать из соответствующих комплексов, давая термодинамически стабильные углеводороды:



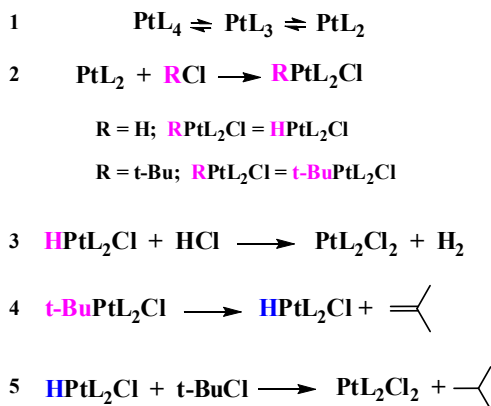
Этот процесс практически необратим и приводит к распаду соответствующих аддуктов.

В то же время аддукты HCl и комплексов  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  не имеют таких фрагментов и способны лишь к восстановительному элиминированию HCl. Но этот процесс обратим, причем равновесие сильно сминуто в сторону исходных соединений, что обуславливает их термодинамическую стабильность:





28. Протекающие в системе реакции приведены на схеме:



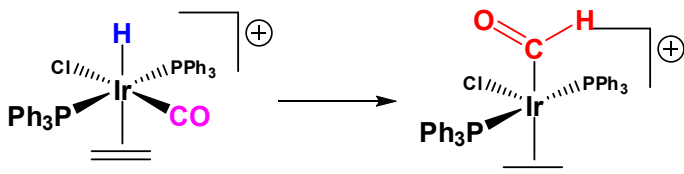
Вначале происходит обратимая диссоциация платинафосфинового комплекса с образованием очень реакционноспособного координационно-ненасыщенного комплекса платины(0) (реакция 1). Далее с обоими субстратами происходит реакция окислительного присоединения (реакция 2). После этого реакционные пути становятся различными в зависимости от природы лиганда R.

В случае R = H происходит взаимодействие гидридного комплекса платины с кислотой (реакция 3), в результате чего выделяется водород, который и является вторым продуктом реакции (помимо комплекса  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ ).

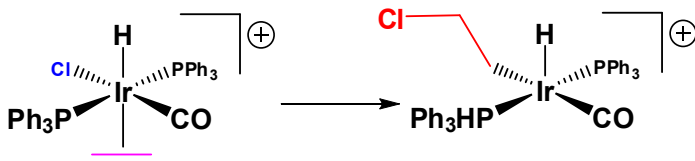
В случае R = t-Bu соответствующий комплекс платины вначале подвергается β-элиминированию с образованием изобутилена и гидридного комплекса платины (реакция 4). Этот комплекс служит гидрирующим агентом для новой молекулы *трет*-бутилхлорида, приводя к образованию комплекса  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$  и изобутана (реакция 5). Таким образом, во втором случае продуктами реакции, наряду с комплексом  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ , являются изобутан и изобутилен.

29. Для того, чтобы в комплексе переходного металла была возможна реакция внедрения, необходимо, прежде всего, наличие в координационной сфере металла нейтрального лиганда, способного внедряться по связи металл-анионный лиганд, и анионного лиганда в *цис*-положении к нему. В комплексе б) таких лигандов нет. Внедрению по связи Pt–H мог бы подвергаться этилен, но он находится в *транс*-положении к гидридному лиганду.

В комплексе а) олефин и гидрид также находятся в *транс*-положении друг к другу, поэтому и тут внедрение олефина по связи металл-водород, неосуществимо без предварительной изомеризации. Для комплекса а) принципиально возможно было бы внедрение карбонильного лиганда по связи металл-водород:

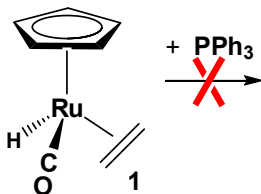


или олефинового – по связи металл-хлор:

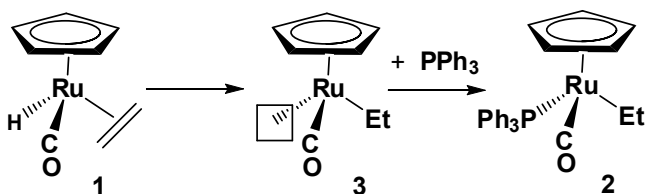


Но оба эти процесса термодинамически невыгодны и наблюдаются в химии металлокомплексов очень редко.

30. Этильный лиганд в конечном продукте образуется в результате реакции внедрения этилена по связи металл-водород. Эта реакция и есть одна из стадий процесса. Другая стадия — координация трифенилфосфинового лиганда. Последовательность стадий определяется тем фактом, что комплекс **1** является координационно-насыщенной 18-ти электронной частицей, поэтому координация к нему невозможна:

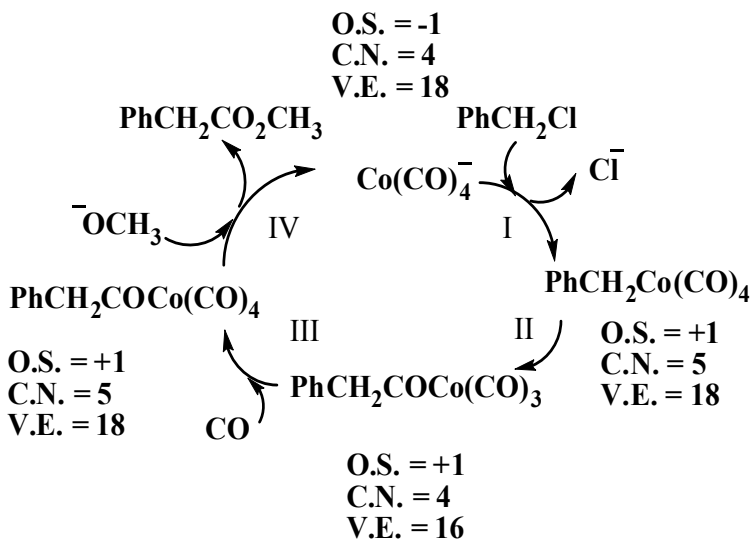


Комплекс **3**, образующийся из комплекса **1** в результате реакции внедрения, является 16-ти электронным со свободной координационной вакансией, которую может использовать трифенилфосфиновый лиганд. Поэтому последовательность стадий следующая:



Сtereoхимия образовавшегося комплекса **2** позволяет сделать вывод о природе стадии внедрения. Изменение взаиморасположения лигандов у атома металла свидетельствует о том, что внедрение в данном случае протекает как миграция анионного (гидридного) лиганда к нейтральному лиганду — молекуле этилена.

31. Решение приведено на схеме (O.S.—степень окисления, C.N.—координационное число, V.E.—число валентных электронов в координационной сфере металла):



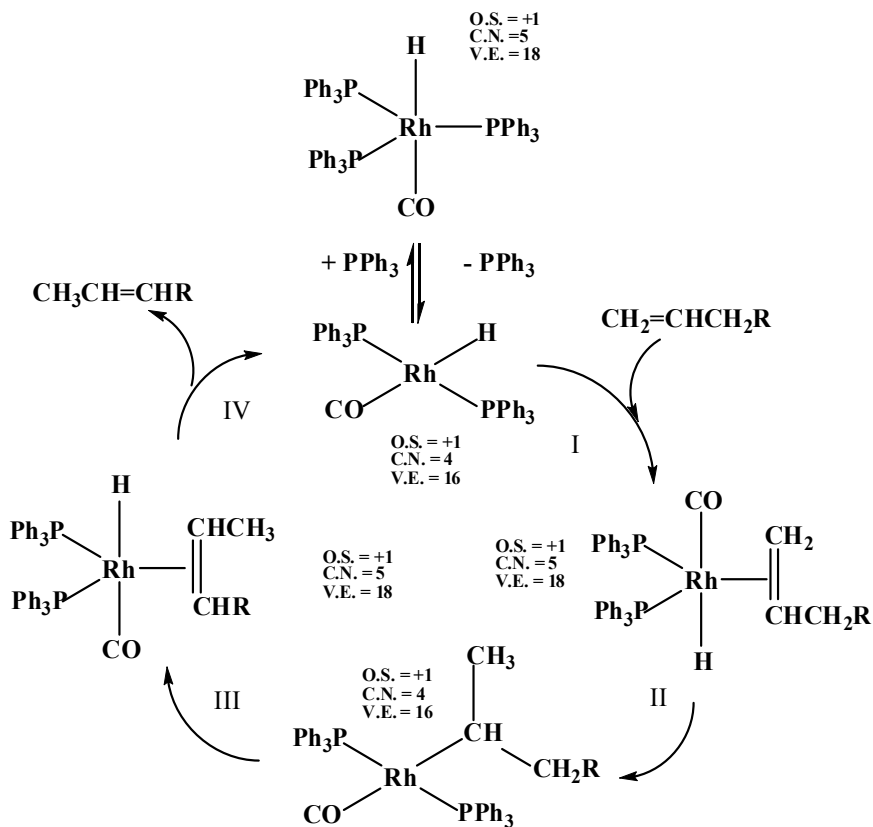
Стадия **I** — окислительное присоединение. Механизм — нуклеофильное замещение в органическом галогениде,  $S_N2$ .

Стадия **II** — внедрение.

Стадия **III** — координация лиганда — основания Льюиса.

Стадия **IV** — восстановительное элиминирование. Механизм — нуклеофильная атака на лиганд.

32. Решение приведено на схеме (O.S.—степень окисления, C.N.—координационное число, V.E.—число валентных электронов в координационной сфере металла):



Каталитически активный комплекс образуется в результате обратимой диссоциации фосфинового лиганда (основания Льюиса). Стадия каталитического цикла:

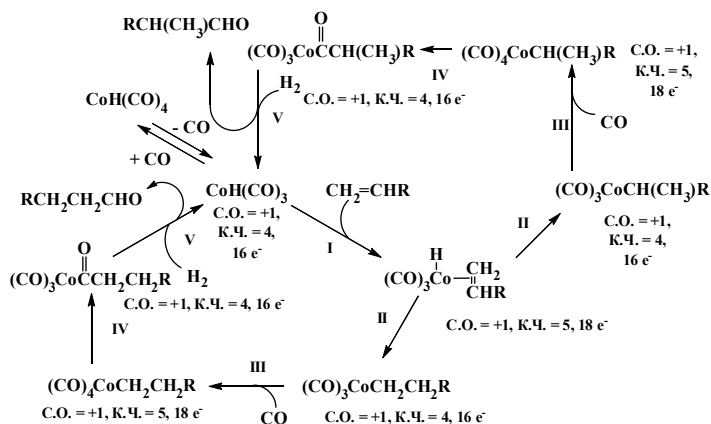
Стадия **I** — координация олефинового лиганда (основания Льюиса).

Стадия **II** — внедрение.

Стадия **III** —  $\beta$ -элиминирование.

Стадия **IV** — диссоциация олефинового лиганда.

33. Решение приведено на схеме:



Каталитически активный комплекс образуется в результате обратной диссоциации карбонильного лиганда. Стадии каталитического цикла:

Стадия I — координация олефинового лиганда.

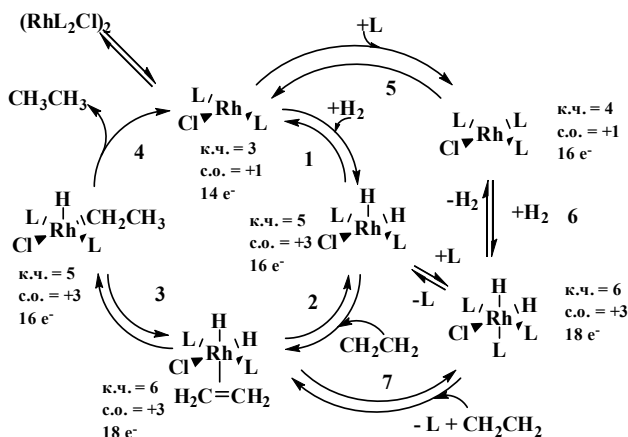
Стадия II — внедрение олефинового лиганда (верхний каталитический цикл — против правила Марковникова, нижний каталитический цикл — по правилу Марковникова).

Стадия III — координация карбонильного лиганда.

Стадия IV — внедрение карбонильного лиганда.

Стадия V — гидрогенолиз ацильного комплекса кобальта (вероятно, через четырехцентровое переходное состояние).

34. Решение приведено на схеме:



Каталитически активный комплекс образуется в результате обратимой диссоциации димерного комплекса родия. Стадии каталитического цикла:

Стадия **1** — окислительное присоединение водорода.

Стадия **2** — координация олефинового лиганда.

Стадия **3** — внедрение.

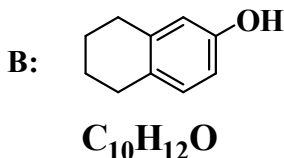
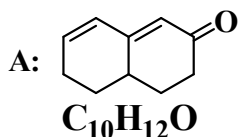
Стадия **4** — восстановительное элиминирование.

Стадия **5** — обратимая координация фосфинового лиганда.

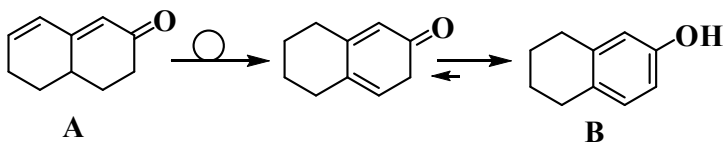
Стадия **6** — окислительное присоединение водорода.

Стадия **7** — обмен лигандов.

35. Из брутто-формул следует, что соединения **A** и **B** являются изомерами. Так как соединение **B** не может являться карбоновой кислотой, то кислотным характером в нем будет обладать, скорее всего, гидроксильная группа. Самыми распространенными соединениями с кислотой гидроксильной группой в органической химии являются фенолы. Поэтому можно предполагать, что соединение **B** — это фенол следующего строения:



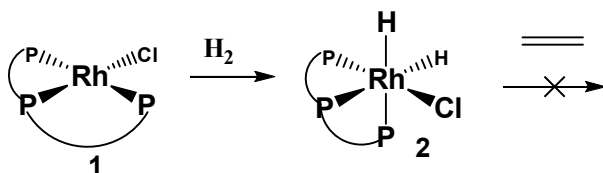
Он может образоваться в результате перемещения двойной связи в исходном диеноне:



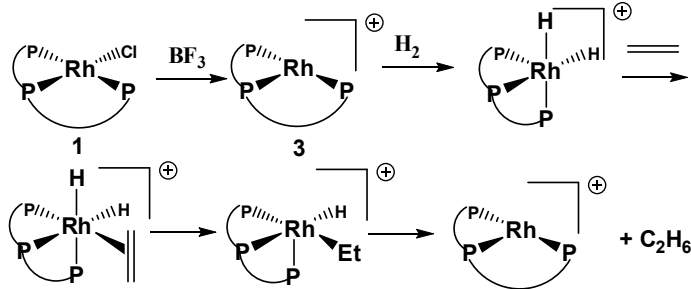
Большинство гомогенных комплексов переходных металлов способны наряду с реакцией гидрирования олефинов катализировать также и их изомеризацию, которая в данном случае приводит к образованию термодинамически стабильного продукта **B**, который не подвергается гидрированию в мягких условиях.

36. Комплексы родия подобного типа активируют водород в реакциях гидрирования олефина путем окислительного присоединения.

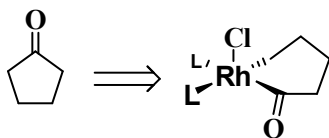
Далее образовавшийся дигидридный комплекс родия освобождает координационную вакансию за счет обратимой диссоциации фосфинового лиганда и координирует олефин, после чего происходит гидрирование. В данном случае хелатный лиганд **triphos** не будет диссоциировать, так как прочность комплексов с хелатными лигандами значительно выше прочности обычных комплексов. Таким образом, образовавшийся в результате активации водорода комплекс **2** координировать олефин не будет, и, следовательно, комплекс **1** не является катализатором гидрирования олефинов:



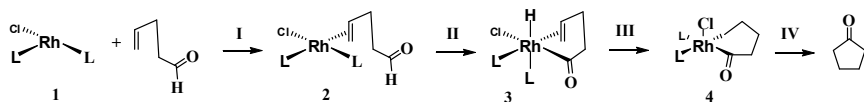
При добавлении в систему  $BF_3$ , являющегося сильной кислотой Льюиса, будет происходить диссоциация анионного хлоридного лиганда с образованием координационно более свободного катионного комплекса **3**, и реакция гидрирования станет возможной:



37. а) Очевидно, что циклизация с образованием пятичленного цикла может произойти в данных условиях лишь в результате восстановительного элиминирования в комплексе родия, имеющем бидентатный органический лиганд:

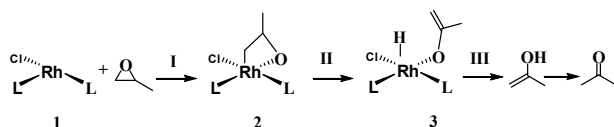


Таким образом, можно прийти к следующей цепочке превращений:



Все стадии этого процесса тривиальны и не требуют особых комментариев, за исключением стадии **II**, представляющей собой окислительное присоединение по связи C–H. Эта реакция, не протекающая обычно, в данном случае становится возможной, так как процесс является внутримолекулярным и, следовательно, гораздо более благоприятным как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения.

б) Решение приведено на схеме:

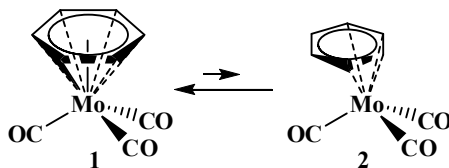


Стадия **I**—Ключевая стадия механизма. Представляет собой окислительное присоединение по связи C–O. Подобное присоединение обычно затруднено. В данном случае оно облегчается тем, что связь C–O входит в состав оксиранового цикла и является напряженной.

Стадия **II**— $\beta$ -элиминирование.

Стадия **III**—восстановительное элиминирование.

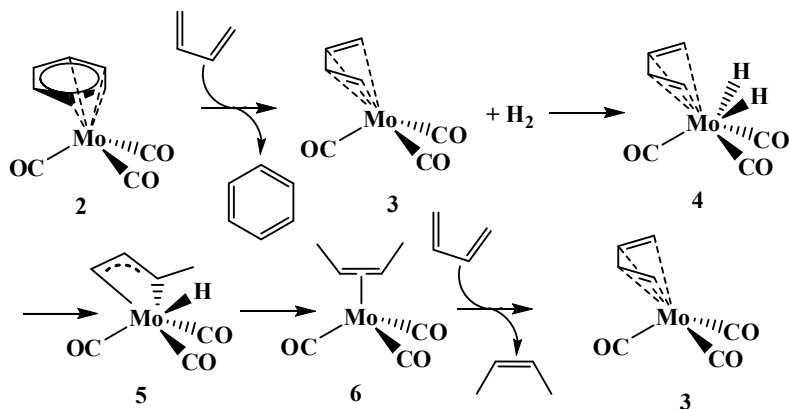
38. Молибден в комплексе  $(\eta^6\text{-PhH})\text{Mo}(\text{CO})_3$  имеет 18 валентных электронов, т.е. его валентный уровень полностью заполнен. Однако лиганд  $\eta^6\text{-PhH}$  придает комплексу способность участвовать в гаптотропном равновесии:



Хотя координационно-ненасыщенный комплекс  $(\eta^4\text{-PhH})\text{Mo}(\text{CO})_3$  (комплекс **2**) присутствует в растворе в очень незначительном коли-



честве, в присутствии диена он способен вступать в реакцию обмена лигандов, образуя также координационно-ненасыщенный комплекс **3**:



После окислительного присоединения водорода с образованием дигидридного комплекса **4**, внедрения с образованием  $\eta^3$ -аллильного комплекса **5** и восстановительного элиминирования образуется комплекс **6**, имеющий в своем составе *цис*-олефиновый диганд. Этот лиганд в условиях реакции вытесняется диеновым лигандом с образованием комплекса **3**, замыкая каталитический цикл.

Гидрирование олефинов в данных условиях не происходит, очевидно, из-за неосуществимости стадии обмена лигандов в комплексе **2**. Координационная способность у олефинов ниже, чем у диенов, и эта стадия становится слишком невыгодной термодинамически.

## Приложение 1

### Количество электронов, привносимых в координационную сферу комплекса различными лигандами, и занимаемые ими координационные места

Лиганд	Тип	Количество занимаемых координационных мест	Ионная модель	Ковал. модель
H, R, Ph, Hal, $\eta^1$ -аллил, $\eta^1$ -Ср, $\text{CO}_2\text{R}$ , OR, SR, $\text{NR}_2$	X	1	2e	1e
Доноры неподеленной пары: CO, $\text{NR}_3$ , $\text{R}_2\text{O}$ , $\text{R}_2\text{S}$ , $\text{PR}_3$	L	1	2e	2e
Доноры пары электронов $\pi$ -связи: $\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_2\text{H}_2$	L	1	2e	2e
$\eta^3$ -аллил, $\eta^3$ -ацетат	LX	2 <sup>a</sup>	4e	3e
$\eta^4$ -бутадиен, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$	$\text{L}_2$	2 <sup>a</sup>	4e	4e
$\eta^5$ -Ср	$\text{L}_2\text{X}$	3 <sup>a</sup>	6e	5e
$\eta^6$ -PhH	$\text{L}_3$	3 <sup>a</sup>	6e	6e

<sup>a</sup> Формальная величина. Представляет собой число электронных пар лигандов, координированных на вакантных орбиталях металла.

## Приложение 2

### Фрагмент Периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Атомная масса, относительная		186.207	Atomic mass, relative		Groups 1...18 IUPAC 1989 Groups IA...VIII...0 IUPAC 1970 Группы 1...18 ИЮПАК, 1989 Группы IA...VIII...0 ИЮПАК, 1970	
Атомный номер. Обозначение		<b>75Re</b>	Atomic No. Symbol			
Распределение электронов		[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	Electron configuration			
Температура плавления (°C)		3180	Melting point (°C)			
Температура кипения (°C)		5627	Boiling point (°C)			
Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову)		1.9/1.46	Electronegativity (Pauling/Allred & Rochov)			
Название		<b>Rhenium</b>	Name			
Латинское название		<b>Rhenium</b>	Latin name			

3 IIb	4 IVb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8 VII	9 VIII	10 VIII	11 Ib	12 IIb
44.955913 <b>21Sc</b> 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> 1341 2331 1.36/1.20 Scandium Скандий	22.7831 <b>22Ti</b> 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 1673 3207 1.54/1.32 Titanium Титан	50.9415 <b>23V</b> 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 1600 3580 1.63/1.45 Vanadium Ванадий	51.9961 <b>24Cr</b> 3d <sup>4</sup> 4s <sup>1</sup> 1657 2072 1.66/1.56 Chromium Хром	54.938046 <b>25Mn</b> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 1244 1962 1.55/1.60 Manganese Марганец Manganum	55.845 <b>26Fe</b> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 1636 2750 1.83/1.64 Iron Железо Ferrum	58.933200 <b>27Co</b> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 1406 2870 1.89/1.70 Cobalt Кобальт Cobaltum	58.9334 <b>28Ni</b> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 1453 2732 1.91/1.75 Nickel Никель Niccolum	63.546 <b>29Cu</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 1083.4 2567 1.90/1.75 Copper Медь Cuprum	65.39 <b>30Zn</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 419.38 937 1.65/1.56 Zinc Цинк Zincum
88.90585 <b>39Y</b> 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 1522 3337 1.22/1.11 Yttrium Иттрий	91.224 <b>40Zr</b> 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 1652 4377 1.33/1.22 Zirconium Цирконий	92.90638 <b>41Nb</b> 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> 2468 4742 1.61/1.23 Niobium Ниобий	95.94 <b>42Mo</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 2617 4612 2.16/1.30 Molybdenum Молибден Molybdenum	(97) <b>43Tc</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 2172 4877 1.0/1.36 Technetium Технеций	101.07 <b>44Ru</b> 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> 2310 (~3900) 2.2/1.42 Ruthenium Рутений	102.90550 <b>45Rh</b> 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup> 1966 3727 2.2/1.6 Rhodium Родий	106.42 <b>46Pd</b> 4d <sup>10</sup> 1552 3140 2.2/1.4 Palladium Палладий	107.8682 <b>47Ag</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 969.93 2212 1.9/1.4 Silver Серебро (Argentum)	112.411 <b>48Cd</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 320.9 765 1.7/1.6 Cadmium Кадмий
138.9055 <b>57La</b> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 020 3434 1.10/1.08 Lanthanum Лантан	178.48 <b>72Hf</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 2227 4602 1.3/1.23 Hafnium Гафний	180.9479 <b>73Ta</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 2006 3423 1.5/1.33 Tantalum Тантал	183.84 <b>74W</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 3410 5660 1.7/1.40 Tungsten (Wolfram) Вольфрам Wolframum	186.207 <b>75Re</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 3180 5627 1.9/1.46 Rhenium Рений	190.23 <b>76Os</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 3046 5027 2.2/1.52 Osmium Осмий	192.217 <b>77Ir</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 2410 773.6 3830 2.2/1.6 Iridium Иридий	195.078 <b>78Pt</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> 773.6 3830 2.2/1.4 Platinum Платина	196.96655 <b>79Au</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 1064.43 2807 2.64/1.42 Gold Золото Aurum	200.59 <b>80Hg</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 38.36 336.6 1.9/1.5 Mercury Ртуть (hydrargyrum)

Примечание: латинское название элемента приведено в том случае, если оно отлично от английского.

Учебное издание

**Боярский** Вадим Павлович  
**Бокач** Надежда Арсентьевна

Элементоорганические соединения  
переходных металлов: строение, свойства  
и применение в гомогенном  
металлокомплексном катализе

Задачник

Компьютерная верстка: *Мещерин В. В.*

Издательство ВВМ  
190000, Санкт-Петербург, ул. Декабристов, д. 6, литер А, пом. 10-н

Подписано в печать 16.02.2016. Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ .  
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 2,03. Тираж 100 экз. Заказ № 134.

---

Отпечатано в Издательстве ВВМ .  
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.  
Тел. 8-901-306-62-54